

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-120174

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 7 4
9/097			15/08	5 0 7 L
15/08	5 0 7		9/08	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平7-322654	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月12日	(72) 発明者	井上 敏司 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-234628	(72) 発明者	鈴木 千秋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)8月22日	(72) 発明者	大石 かおり 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 流動性、耐ケーキング性に優れ、適度な負帯電性能を有し、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても長時間安定な帯電性能を維持することができる静電荷像現像用トナー及び静電荷像用現像剤、それを用いる画像形成方法の提供。

【解決手段】 静電荷像現像用トナーは、トナー粒子と、 $Al_2O_3$ 換算で0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有する。表面処理剤として、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤およびシリコンオイルからなる群から選ばれる化合物が使用され、溶液中で処理されるのが好ましい。このトナーは、樹脂被膜キャリアと混合して静電荷像現像剤として使用することができる。また、静電潜像保持体に対向して設けられた現像剤担持体上に保持させて現像する現像工程を採用する画像形成方法に使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で 0.1～2.0 重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 表面処理剤がアニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤およびシリコンオイルからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 表面処理剤による処理がアニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤およびシリコンオイルからなる群から選ばれる化合物を用いて溶液中で行われたことを特徴とする請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 表面処理剤による処理が、脂肪酸または脂肪酸エステルとシランカップリング剤を用いて行われたことを特徴とする請求項 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 樹脂被膜キャリアとトナーとからなる静電荷像現像剤において、該トナーが、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で 0.1～2.0 重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項 6】 樹脂被覆キャリアにおける被覆樹脂の主成分がシリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載の静電荷像現像剤。

【請求項 7】 樹脂被覆キャリアの体積抵抗が  $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$  であることを特徴とする請求項 5 に記載の静電荷像現像剤。

【請求項 8】 静電潜像保持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像保持体上の静電潜像を静電潜像保持体に対向して設けられた現像剤担持体上の現像剤により現像する現像工程、形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、該現像工程における現像剤として、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で 0.1～2.0 重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなるトナーを有するものを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 静電潜像保持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像保持体上の静電潜像を静電潜像保持体に対向して設けられた現像剤担持体上の現像剤により現像する現像工程、形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、該現像工程における現像剤として、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で 0.1～2.0 重量%のアルミニウムまたはアルミナ被

膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなる一成分現像剤を用い、かつ帯電付与部材として、シリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂を主成分とする帯電付与部材を用いることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用する静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤および画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法では、感光体に形成された静電荷像を着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー像を転写紙上に転写し、熱ロール等で定着し画像を得る。また他方感光体は再び静電荷像を形成するためクリーニングされる。このような電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができ、そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性に優れていることが必要である。そして、特に、流動性、耐ケーキング性を高めるために、無機微粉末をトナーに添加することがしばしば行われている。しかしながら、無機微粉末は帯電に大きな影響を与えてしまう。例えば、一般に使用されるシリカ系微粉末の場合、負極性が強く、特に低温低湿下において負帯電性トナーの帯電を過度に増大させる。一方、高温高湿下においては水分を取り込んで帯電性を減少させるため、両者の帯電性に大きな差を生じさせてしまうという問題があった。その結果、濃度再現不良、背景カブリの原因となることがあった。また無機微粉末の分散性もトナー特性に大きな影響を与え、分散が不均一な場合、流動性、耐ケーキング性に所望の特性が得られなかったり、クリーニングが不十分になって、感光体上にトナー固着等が発生し、黒点状の画像欠陥の生じる原因となることがあった。

【0003】 これらを改善する目的で無機微粉末を表面処理したものを用いることが種々提案されている。例えば、特開昭 46-5782 号公報、特開昭 48-47345 号公報、特開昭 48-47346 号公報にはシリカ微粒子の表面を疎水化処理することが記載されている。しかしながらこれらの無機微粉末を用いるだけでは十分な効果が得られない。また、トナー粒子の負帯電性を緩和する方法としては、アミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開昭 64-73354 号公報）およびアミノシランおよび／ま

たはアミノ変性シリコンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開平 1-237561 号公報）が知られている。しかしながら、これらのアミノ化合物による処理では、負帯電性トナーの過剰な帯電上昇は抑制できるものの、シリカ微粉末自身の持つ環境依存性を十分に改善することはできない。すなわち、低温低湿下で長時間使用後のシリカ微粉末の過剰な負帯電性を若干抑制することはできるが、高温高湿下での長時間使用においても同様な電荷の中和が起こるため、相変わらず環境依存性は改善されない。

【0004】一方、疎水性酸化チタン等の無機酸化物を外添する方法が提案されている（特開昭 58-216252 号公報、特開昭 60-123862 号公報、特開昭 60-238847 号公報）。酸化チタンは帯電レベルが低く、処理剤により帯電レベル、環境依存性の制御が容易である。一般的には、酸化チタンはイルメナイト鉱石の硫酸法により酸化チタン結晶を取り出す方法や、塩素法により酸化チタン微粒子を取り出す方法が知られている。しかしながら、これらは最終的に湿式法により酸化チタンが形成され、加熱、焼成により得るために、脱水縮合の結果生じる化学結合も当然存在し、既存の技術ではこのよう凝集粒子を再分散させることは容易ではない。すなわち、微粉末として取り出した酸化チタンは 2 次 3 次凝集物を形成しており、トナーの流動性向上効果もシリカに比べ著しく劣るものであった。特に近年カラー等の高画質要求が市場では高まっており、トナーの粒径を細かくし高画質を達成しようという試みがなされているが、トナー粒子を細かくすると、粒子間付着力が増え、益々トナーの流動性を悪化させるという現象が生じた。

【0005】そこで、流動性向上と帯電の環境依存性の両立を達成するために、疎水性酸化チタンと疎水性シリカの併用添加が試みられている（特開昭 60-136755 号公報）。この手法により、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンのそれぞれの欠点が一時的には抑制されるものの、分散状態によりいずれか一方の添加剤の影響を受けやすい。特に維持性を考慮した際、トナー表面での分散構造を安定に制御することは困難であり、経時あるいは攪拌等のストレスにより疎水性シリカあるいは疎水性酸化チタンのそれぞれの特徴が現れやすい。すなわち、それぞれの欠点を長期にわたり安定的に制御することは困難であった。

【0006】次に疎水性アモルファス酸化チタンをトナーに添加する方法が提案されている（特開平 5-204183 号公報、特開平 5-72797 号公報）。アモルファス酸化チタンは、CVD 法を用いて、金属アルコキシドあるいは金属ハライドを加水分解することにより得ることができる。〔「化学工学論文集」第 18 巻、第 3 号、303~307（1992）〕

しかしながら、このように加水分解法により得られた酸

化チタンは、帯電特性とトナー流動性向上の両立はできるものの、粒子内部に吸着水を多く有し、転写時にそれ自身により感光体に残留する。すなわち、アモルファス酸化チタンと感光体との付着力が強く、アモルファス酸化チタンのみが転写されずに感光体上に残り、画像上の白点抜けあるいはクリーニング時に硬い酸化チタンで感光体上に傷を付ける等の欠点を有している。

【0007】また、一方では湿式法により酸化チタンを生成する方法において、水系媒体中にてカップリング剤を加水分解させ、酸化チタンの表面を処理し、凝集を抑えた状態で酸化チタンを取り出し、トナーに添加する方法が提案されている（特開平 5-188633 号公報）。この手法にてシランカップリング処理を行うと、負帯電トナーの帯電特性とトナー流動性向上が初期的には得られるものの、攪拌によりトナーとキャリアの衝突、あるいはトナーとブレードおよびスリーブとの摺擦により、トナー表面に添加した酸化チタンの処理剤（シランカップリング剤）が剥がれやすいとの問題を有している。その結果として、帯電特性も大きく変化することになる。すなわち、この現象により現像剤寿命が著しく低下するという欠点を有していた。このメカニズムは明確ではないが、酸化チタンは塩基性が弱く、これらカップリング剤と表面反応は起こるものの、シリカ等の疎水化反応に比べ非常に弱い結合を有するものであることに起因していると推定される。一方、チタンカップリング剤は、酸化チタンと強い結合を有することが一般的に知られているが、この手法では処理剤が水に溶解あるいは分散することが必要であり、現状ではチタンカップリング剤タイプは鎖長が長く、水に溶解しない系が多く、この処理は困難である。また、唯一水に溶解する系はアミノ基含有タイプであり、帯電付与能力は正帯電であり、負帯電性トナーには適さない等の欠点を有している。

【0008】一方、キャリアに関しては、樹脂被覆を施したものをを用いた場合、帯電制御性が優れ、環境依存性、経時安定性の改善が比較的容易であるという利点がある。また、現像方法としては、古くはカスケード法等が用いられていたが、現在は現像剤搬送担持体として、磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が主流となっている。また、一成分現像方式においても、現像ロール、トナー供給ロール、帯電ブレード等に特定の樹脂や帯電制御剤を含有させて画質向上、維持性向上を行っている。

【0009】二成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下、著しい背景部の汚れの発生、画像へのキャリアの付着による画像荒れおよびキャリアの消費、更には画像濃度むらの発生等の問題がある。現像剤の帯電劣化は、キャリアコート層へのトナー成分の固着またはコートの剥がれ等により発生しやすい。これら帯電劣化を防止するために、被覆樹脂の硬度を上げて剥がれにくくしたり、被覆樹脂の表面エネルギーを下げることににより、キャリアコート層へのト

ナー成分の固着を防止したり、或いはそれらを併用して帯電劣化を防止する努力がなされている。例えば、特開平2-187771号公報、特開平3-208060号公報、特開平4-70849号公報、特開平5-181320号公報等にはポリオレフィン系樹脂でコートしたキャリアが、また、特開昭58-184951号公報等にはシリコン樹脂でコートしたキャリアが提案されている。確かにポリオレフィン樹脂やシリコン樹脂でコートしたキャリアは、キャリア表面層へのトナー成分の固着防止には効果があるが、樹脂と芯材との密着性が悪く、現像機内の攪拌によるストレスやトナーとの衝突等で容易にコート剤が剥がれるなどの問題が発生してしまう。また、帯電性についても、ポリオレフィン樹脂やシリコン樹脂で被覆しただけでは、トナーへの負極性帯電付与をさせることは難しい。

【0010】そこで、これらの欠点を補うために、特開平5-224466号公報においては、シリコン変性アクリル樹脂でコートしたキャリアが提案されている。それによりシリコン樹脂コートキャリアに比較して芯材との密着性やトナーへの負極性帯電付与については改善されるが、コート層へのトナー成分の固着またはコート層の摩耗は改善されていない。その原因は必ずしも明確ではないが、少なくともトナーの流動性付与等のために添加されている無機酸化物が影響を与えていることは確かである。例えば、一般に使用されているシリカ系微粉末の場合、負極性が強く、静電的に正極性キャリアに移行しやすく、その結果、キャリア表面層の汚染を促進する。また、シリカ系微粉末は、低温低湿下において、負極性トナーの帯電を過度に増大させ、高温高湿下においては、水分を取り込んで帯電性を減少させるため、両者の帯電性に大きな差を生じさせてしまうという問題もある。

【0011】一方、酸化チタン系微粉末の場合、シリカ型微粉末ほど環境依存性を大きくすることはないが、トナーへの負極性付与の絶対量が低くなってしまう。また、負極性が弱いため、静電的に正極性キャリアに移行することはないが、研磨剤として働き、キャリア表面層の磨耗を促進する。

【0012】この点を改善するためにフッ素樹脂コートキャリアを用いることにより、フッ素の低表面エネルギーによりトナーおよび外添剤付着による現像剤寿命の低下を防止することが提案されている。例えば、特開昭61-120157号公報には、パーフルオロアクリレートコートキャリアと疎水性シリカ含有トナーの組み合わせが、特開平2-110474号公報には、フッ素樹脂コートキャリアとアンモニウム塩ポリシロキサンにより処理されたシリカ微粒子との組み合わせが、さらに特開平4-175769号公報には、フッ素化アルキルアクリル系重合体コートキャリアと酸化チタンまたはアルミナとの組み合わせが、外添剤付着による現像剤寿命の低

下を防止することが開示されている。しかしながら、帯電初期では効果があるものの、攪拌時間により処理シリカを用いた場合、帯電分布のブロード化、トナー追加性の悪化等が認められる。また、酸化チタンを用いた場合、帯電特性は良好なものの、処理剤剥がれによる現像剤寿命が著しく低下すると言う欠点は変わらない。また、アルミナの場合、陽極性が強く、負帯電現像剤としては不向きである。

【0013】また、これ等フッ素樹脂コートキャリアの体積抵抗は、 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましいが、従来の処理シリカまたは酸化チタンを用いた場合には、キャリアへの付着などが著しく、フッ素樹脂コートキャリアの体積抵抗を変化させてしまうという問題がある。そして、キャリアの体積抵抗が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きくなると、トナーとの摩擦帯電電荷がリークし難く、感光体への付着力が増大して静電荷像を現像することが困難になる。また、キャリアの体積抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも低くなると、現像効率は上がるもののキャリアの感光体への移行、露光により形成された感光体の低電位部を再帯電させ、最終的に画質を劣化させてしまう。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の技術の実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、トナーの摩擦帯電性を低下させることなく安定的に負帯電性を得ることができ、また、トナーの環境依存性を改善することができ、さらにまた、流動性、耐ケーキング性に優れた静電荷像現像用負極性トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、感光体等を傷つけることなく、画像欠陥の発生しにくい、優れた画質を得ることができる静電荷像現像用負極性トナーを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、上記静電荷像現像用トナーを用いた静電荷像現像剤および画像形成方法を提供することにある。

【0015】本発明のさらに他の目的は、(1)帯電付与部材へのトナー成分の付着やコート層の剥がれ等による帯電性変化に起因する画質維持性を改善し、(2)温度、湿度の環境の変化によるトナーの帯電性変化に起因する濃度再現性の悪化を改善し、(3)トナー追加時の背景部汚れを改善すると共に、現像剤、帯電付与部材の寿命を延長し、(4)キャリア付着を防止して安定した高画質を確保すると共に、キャリアの消費を抑制し、黒べたおよび細線再現性に優れた画像を提供することができる静電荷像現像剤および画像形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、酸化チタン微粒子に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算0.1~2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜を形成し、更に、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、

シリコンオイルの少なくともいずれか一種の化合物で処理された酸化チタン微粒子をトナー粒子に含有させることにより、或いはさらに、キャリアの被覆樹脂としてシリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂またはパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂を用いることにより、上記目的が達成されることを見出した。特に上記処理を水溶液中、あるいは溶媒中で行うことにより凝集のない処理酸化チタン微粒子を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】本発明の静電荷像現像用トナーは、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなることを特徴とする。本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、表面処理剤による処理を、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤およびシリコンオイルからなる群から選ばれる化合物を用いて溶液中で行うのが好ましい。

【0018】本発明の静電荷像現像剤の一つは、上記のトナーと樹脂被膜キャリアとからなることを特徴とする。この場合、被覆樹脂の主成分がシリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂であることが好ましい。また、樹脂被膜キャリアの体積抵抗が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ であることが好ましい。

【0019】また、本発明の画像形成方法は、静電潜像保持体上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像保持体上の静電潜像を静電潜像保持体に対向して設けられた現像剤担持体上の現像剤により現像する現像工程、形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有するものであって、その現像工程において現像剤として、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなるものを用いることを特徴とする。

【0020】さらに、本発明の画像形成方法の他の一つは、該現像工程における現像剤として、トナー粒子と、 $Al_2O_3$  換算で0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理された酸化チタン微粒子とを含有してなる一成分現像剤を用い、かつ帯電付与部材として、シリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂を主成分とする帯電付与部材を用いることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明において、トナー粒子としては、結

着樹脂と着色剤を主要成分として構成される公知のものが使用される。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体、あるいはそれらの共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等をあげることができる。

【0022】また、トナーの着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド12:2、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0023】また、本発明におけるトナーは、必要に応じて帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属化合物、極性基を含有したレジンタイプの帯電制御剤を用いることができる。更にまた、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のワックス類をオフセット防止剤として添加してもよい。本発明におけるトナー粒子は磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。本発明におけるトナー粒子母体の調製方法は、従来の混練、粉碎、分級による方法、あるいは重合による方法によって行ってもよい。トナー粒子の形状は、不定型、あるいは球形を呈していてもよい。

トナー粒子の大きさは、一般に平均粒径3～15 $\mu$ mの範囲にあるものが好ましく使用できる。

【0024】本発明において、上記トナーに外添剤として添加される酸化チタン微粒子は、その粒子表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、換算で0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成され、さらに表面処理剤で処理されたものが使用される。

【0025】本発明において、酸化チタン微粒子にアルミニウムまたはアルミナ被膜を形成することにより、処理剤の剥がれが抑制される。そのメカニズムは明確ではないが次のように推測される。酸化チタン微粒子表面に、まずアルミニウムまたはアルミナ被膜を形成すると、アルミナの等電点が比較的高いため中性付近で表面電荷は+になっている。その状態のものに、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、シリコーンオイルの少なくともいずれか一種の化合物を加えると、それらの化合物が配向吸着されて酸化チタン微粒子表面が親油化する。更に熱を加えることにより結合等はより強いものとなり、表面処理剤の剥がれが抑制されるものと推測される。

【0026】また、本発明においては、形成されるアルミニウムまたはアルミナ被膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、換算で0.1～2.0重量%の範囲であることが必要であり、それによって本発明の前記目的を達成することができるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、換算0.1重量%未満の場合は、その効果が弱められ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、換算2.0重量%を越える場合には、アルミニウムの+帯電性が機能し、負極性トナーの帯電性を低下させてしまう。

【0027】以上のように、酸化チタン微粒子の粒子表面に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、換算0.1～2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜を形成し、更に表面処理剤として、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、シリコーンオイルの少なくともいずれか一種の化合物で処理することにより、酸化チタン微粒子における表面処理剤の剥がれが長期ストレス下においても発生せず、安定な負帯電性能を得ることができる。

【0028】本発明において、アルミニウムまたはアルミナ被膜の形成は、水溶液中または溶媒中で、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加し、酸化チタン微粒子を浸漬、乾燥する方法、あるいは含水アルミナ、含水アルミナ-シリカ、含水アルミナ-チタニア、含水アルミナ-チタニア-シリカ、または含水アルミナ-チタニア-シリカ-酸化亜鉛を添加し、その水溶液に酸化チタン微粒子を浸漬、乾燥する方法によって容易に実施することができる。また、酸化チタン微粒子の表面処理剤による処理は、上記の被膜形成処理を行い、再度湿式粉碎、分級した後に、表面処理剤を用いて、再度水溶液中、あるいは溶媒中で処理を行い、濾過、洗浄、乾燥、粉碎して、表面処理酸化チタン微粒子

を得ることができる。また、アルミニウムまたはアルミナ被膜の形成工程と表面処理剤で処理をする工程とを同時に実施することも可能である。しかしながら、乾燥に際しての温度制御が重要であり、80～200℃の温度範囲に制御して乾燥するのが好ましい。すなわち、80℃以下では表面処理剤の結合力が弱く、200℃以上では再結合を発生して酸化チタン微粒子の凝集体が形成されるようになる。本発明において、酸化チタン微粒子は、平均一次粒子径40nm以下、好ましくは20nm以下の範囲のものが使用される。

【0029】また、表面処理剤としては、アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、シリコーンオイルの少なくともいずれか一種の化合物が好ましく使用される。さらに、脂肪酸および脂肪酸エステルを併用してもよい。

【0030】アニオン界面活性剤としては、カルボン酸型、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型のいずれのタイプのもので使用することが可能である。具体的には脂肪酸塩、ロジン酸塩、ナフテン酸塩、エーテルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシルグルタミン酸塩、硫酸第一アルキル塩、硫酸第二アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸アルキルフェニルポリオキシエチレン塩、硫酸モノアシルグリセリン塩、アシルアミノ硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸アルキルエステル、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、第二アルカンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩、アシルイセチオン酸塩、N-アシル-N-メチルタウリン酸、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、石油スルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩、リン酸アルキルフェニルポリオキシエチレン塩、ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩、ペルフルオロアルキルリン酸エステルをあげることができる。

【0031】また両性イオン界面活性剤は、分子構造内では電荷の分離があるが、分子全体としては電荷を持たない物質を意味するものであって、両性イオン界面活性剤としては、例えば、N-アルキルニトリロトリ酢酸、N-アルキルジメチルベタイン、 $\alpha$ -トリメチルアンモニオ脂肪酸、N-アルキル- $\beta$ -アミノプロピオン酸塩、N-アルキル- $\beta$ -イミノピロピオン酸塩、N-アルキルオキシメチル-N, N-ジエチルベタイン、N-アルキル-N, N-ジアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキルイミダゾリンの誘導体、N-アルキルスルホベタイン、N-アルキルヒドロキシスルホベタイン、N-アルキルタウリン塩、レシチン、ペルフルオロアルキルベタインをあげることができる。

【0032】シランカップリング剤としては、クロロシ



ラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。具体的には、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O- (ビストリメチルシリル) アセトアミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランをあげることができる。

【0033】シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイルおよび変性シリコンオイルを用いることができる。具体的にはジメチルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、環状ジメチルシリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルスチル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルを代表的なものとして例示することができる。

【0034】併用することができる脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸等で代表される飽和直鎖および分枝鎖脂肪酸、モノエン脂肪酸、ポリエン脂肪酸等の不飽和脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸、2塩基性カルボン酸、ケト酸、エポキシ酸、フラン酸、環状脂肪酸等を用いることができる。脂肪酸エステルとしては、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、やし油脂肪酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクタデシル、オレイン酸オレイル等に代表される1価アルコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等で代表される多価アルコール脂肪酸エステル等があげられる。その他、溶媒に溶解する脂肪酸アミドまたはN-置換脂肪酸アミド、脂肪酸アミン、脂肪酸ケトン、脂肪酸イミド等を使用すること

もできる。

【0035】本発明において、上記表面処理剤のうち、特に脂肪酸または脂肪酸エステルとシランカップリング剤を併用することにより、表面処理剤の剥がれが長期ストレス下においても発生せず、トナー流動性を損なうことなしに脂肪酸または脂肪酸エステルの滑性効果により、キャリア表面層の摩耗および感光体表面層の摩耗が抑制され、長期にわたり安定な帯電性能および現像性能を得ることができる。

【0036】また上記表面処理剤による処理量は、酸化チタンの一次粒子径により異なるが、一般的にはアルミニウムまたはアルミナ被膜が形成された酸化チタン微粒子に対して、5~50重量%、好ましくは5~20重量%の範囲である。また、脂肪酸または脂肪酸エステルが併用される場合には、脂肪酸または脂肪酸エステルは、1~20重量%、好ましくは3~10重量%の範囲である。ただし、上記表面処理剤による酸化チタン微粒子の表面処理は、トナーの負極性帯電付与、環境依存性の改善およびトナー流動性向上、感光体インタラクション低減を目的とするものであつて、処理量は、下地アルミニウムまたはアルミナ被膜量との兼ね合いから、上記の目的が達成されるように適宜調整して設定される。

【0037】本発明において、上記表面処理酸化チタン微粒子は、トナー粒子に添加し、混合されるが、混合は、例えばVブレンダーやヘンシェルミキサー等によって行うことができる。また、この際、必要に応じて種々の他の添加剤を添加してもよい。例えば、他の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等を添加することができる。表面処理酸化チタン微粒子の添加量は、トナー全量に対して0.1~5重量%の範囲が好ましい。

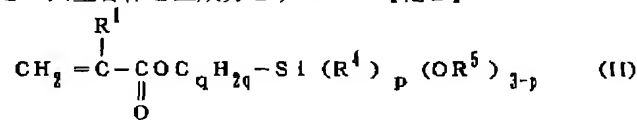
【0038】本発明において、上記表面処理酸化チタン微粒子のトナー表面への付着状態は、単に機械的な付着であつてもよいし、表面にゆるく固着されていてもよい。また、表面処理酸化チタン微粒子は、一部凝集体となつて被覆されていてもよいが、単層粒子状態で被覆されているのが好ましい。

【0039】上記のようにして、表面処理酸化チタン微粒子が添加された本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性粉を含有する磁性一成分現像剤として、あるいはキャリアを用いる磁性二成分現像剤として用いることができる。また磁性粉を含有させないで着色剤を用いた非磁性一成分現像剤として、あるいはキャリアを用いる非磁性二成分現像剤として用いることができる。二成分現像剤として使用する場合には、表面処理酸化チタン微粒子を予めトナー粒子に添加せずに、トナーとキャリアとを混合する際に添加して、トナーとキャリアとの混合と同時に表面処理してもよい。

【0040】本発明において、二成分現像剤として使用

する場合におけるキャリアとしては、鉄粉、ガラスビーズ、フェライト粉、ニッケル粉、マグネタイト粉、或いはそれらの表面に樹脂を被覆したもの、或いは樹脂と帯電制御剤等を磁性材料と練り込み、粉碎、分級を行い得られた樹脂分散型キャリアが好ましく使用される。本発明において、キャリアとして芯材に樹脂を被覆してなるものを用いる場合、芯材としては、フェライト粉およびマグネタイト粉が好ましく使用されるが、ほぼ、球形の形状を有し、表面性を制御可能な粒子であればいかなるものでも使用可能である。通常平均粒径20~120μm程度のものが使用できる。

【0041】また、キャリアの表面を被覆する樹脂としては、シリコーン樹脂、フッ素含有樹脂、スチレンアクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキレン樹脂等が使用できるが、シリコーン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂を主成分とするものが好ましい。本発明において使用されるシリコーン変性アクリル樹脂は、下記式(I)で示されるオルガノポリシロキサンと他の重合性単量体との共重合体を主成分とする\*20



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>5</sup> : C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基、q = 1 ~ 3、p = 0 ~ 2)

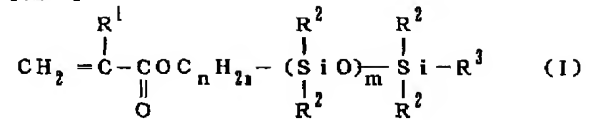
【0044】本発明におけるシリコーン変性アクリル樹脂において、上記式(I)または式(II)で示される化合物と共重合させることができる他の重合性単量体としては、例えば次のものが例示される。アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のモノカルボン酸エステル類；スチレン、α-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等のビニルエーテル類；塩化ビニル、臭化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリル酸およびメタクリル酸誘導体；ビニルナフタレン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物。これらの単量体は、単独または2種以上混合して使用することができる。

【0045】上記式(II)で示される化合物および上記

\* する樹脂である。

【0042】

【化1】



(式中、R<sup>1</sup> : HまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> : C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup> : C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> アルキル基、フェニル基またはCH<sub>2</sub>=C(R<sup>1</sup>)COOC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>、n=1~3、m≥2)

上記式におけるmについては、シリコーンの特性を付与するためには、m=2以上であることが好ましく、かつ、被覆層表面のべたつきを抑えるためにはm=80以下であることが好ましい。また芯材との密着性をより高めるために、下記式(II)で示される加水分解性シリル基含有(メタ)アクリル化合物を上記式(I)で示される化合物と共重合させたものが好ましい。

【0043】

【化2】

の重合性単量体は、オルガノポリシロキサン10重量部に対して5~100重量部の範囲で共重合させるのが好ましく、特に8~70重量部の範囲で共重合させるのが好ましい。5重量部よりも少なくなると樹脂被覆層表面がべたついてしまい、また、100重量部よりも多いとシリコーンの特性が損なわれる。

【0046】本発明において、上記シリコーン変性アクリル樹脂は、硬化触媒を併用することができる。硬化触媒としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等があげられる。

【0047】また、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂としては、パーフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレートモノマーのみよりなる単独重合体、或いはそれ等モノマーと他の共重合可能なモノマーとの共重合体を使用できる。パーフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレートモノマーとしては、次のものがあげられる。すなわち、アクリル酸またはメタクリル酸の、1, 1-ジヒドロパーフルオロエチル、1, 1-ジヒドロパーフルオロプロピル、1, 1-ジヒドロパーフルオロヘキシル、1, 1-ジヒドロパーフルオロオクチル、1, 1-ジヒドロパーフルオロデシル、1, 1-ジヒドロパーフルオロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒド



ロパーフルオロブチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロ  
 パーフルオロヘキシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロ  
 パーフルオロオクチル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロ  
 パーフルオロデシル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロ  
 パーフルオロラウリル、1, 1, 2, 2-テトラヒドロ  
 パーフルオロスチレン、2, 2, 3, 3-テトラヒドロ  
 パーフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキ  
 サヒドロパーフルオロブチル、1, 1, 1-トリヒドロ  
 パーフルオロヘキシル、1, 1, 1-トリヒドロパー  
 フルオロオクチル、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル  
 オロ-2-プロピル、3-パーフルオロノニル-2-ア  
 セチルプロピル、3-パーフルオロラウリル-2-アセ  
 チルプロピル、N-パーフルオロヘキシルスルホニル-  
 N-メチルアミノエチル、N-パーフルオロヘキシルス  
 ルホニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフルオロ  
 オクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル、N-パ  
 ーフルオロオクチルスルホニル-N-ブチルアミノエチ  
 ル、N-パーフルオロデシルスルホニル-N-メチルア  
 ミノエチル、N-パーフルオロデシルスルホニル-N-  
 エチルアミノエチル、N-パーフルオロデシルスルホ  
 ニル-N-ブチルアミノエチル、N-パーフルオロラウ  
 リルスルホニル-N-メチルアミノエチル、N-パーフル  
 オロラウリルスルホニル-N-ブチルアミノエチル等の  
 各エステル化合物があげられる。

【0048】また、上記パーフルオロアクリレートまたは  
 メタクリレートモノマーと共重合可能な他のモノマー  
 としては、例えば以下のものがあげられる。すなわち、  
 スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメ  
 チルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、ト  
 リエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレ  
 ン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルス  
 チレン等のアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロ  
 スチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨード  
 スチレン等のハロゲン化スチレン、およびニトロスチレ  
 ン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等のスチレン  
 系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルア  
 クリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エ  
 チルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲ  
 リカ酸等の付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸；マ  
 レイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサ  
 コン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸等の付加重合  
 性不飽和脂肪族ジカルボン酸；上記付加重合性不飽和脂  
 肪族モノおよびジカルボン酸とアルコール類、例えば、  
 メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコ  
 ール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシ  
 ルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコ  
 ール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデ  
 シルアルコール、ヘキサデシルアルコール等のアルキル  
 アルコール、これ等アルキルアルコールを一部アルコキ  
 シ化したアルコキシアルキルアルコール、例えば、メト

キシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エ  
 トキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルア  
 ルアルコール、エトキシプロピルアルコール等のアルコキ  
 シアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエ  
 チルアルコール、フェニルプロピルアルコール等のアラ  
 ルキルアルコール、アリルアルコール、クロトニルアル  
 コール等のアルケニルアルコール等とのエステル類、特  
 にアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキル  
 エステル、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アル  
 キルエステル等が好ましいものとして例示される。

【0049】それ等のモノマーを用いて共重合体を得る  
 場合、パーフルオロアクリレートまたはメタクリレート  
 モノマーが、少なくとも5重量%以上、特に20重量%  
 以上含有するようにすることが好ましい。

【0050】特に、パーフルオロアクリレート樹脂でコ  
 ートされたキャリアもしくはシリコン変性アクリル樹  
 脂でコートされたキャリアを用いることにより、トナー  
 成分の付着やコート層の剥がれのない現像剤を得ること  
 ができ、長期にわたり耐久性が良好になり、またトナー  
 追加時のカブリや、黒べたおよび細線再現性が良好にな  
 る。

【0051】樹脂被覆層を有するキャリアは、芯材粒子  
 と被覆用樹脂をトルエン等の溶剤に入れて分散混合し、  
 加熱脱溶剤することによって製造することができる。ま  
 た、被覆用樹脂を常温で処理芯材粒子と混合した後、溶  
 融開始点以上に加熱するか、または芯材粒子のみを樹脂  
 の熔融開始点以上に加熱した状態で添加することによっ  
 て製造することができる。製造装置としては、加熱型  
 ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサー、  
 プラネタリーミキサー等を使用することができる。

【0052】上記のようにして被覆された芯材粒子は、  
 そのままキャリアとして利用することができるが、さら  
 に他の樹脂を溶融被覆したり、或いは溶剤に溶解した他  
 の樹脂を溶液コートして、積層構造の樹脂被覆キャリア  
 として使用することもできる。

【0053】本発明の画像形成方法は、静電潜像保持体  
 上に静電潜像を形成する工程、該静電潜像保持体上の静  
 電潜像を静電潜像保持体に対向して設けられた現像剤担  
 持体上の現像剤により現像する現像工程、形成されたト  
 ナー像を転写体上に転写する工程を有するものであつ  
 て、現像工程において、上記の静電潜像現像用トナーが  
 使用される。静電潜像保持体としては、電子写真感光  
 体、誘電記録体等が使用され、公知の方法により静電潜  
 像が形成される。形成された静電潜像は、上記の静電荷  
 像現像用トナーによって現像されるが、静電荷像現像用  
 トナーを含む現像剤を、静電潜像保持体に対向して配置  
 された現像剤担持体上に保持させる。現像剤担持体とし  
 ては、例えば、回転可能な非磁性スリーブ内に、マグネ  
 チックロールが固定設置されたものが使用され、静電潜  
 像保持体に対向するように配設する。静電潜像保持体上

に形成されたトナー像は、次いで転写体上に公知の工程によって転写される。

【0054】また、本発明の画像形成方法において、1成分現像方式の現像スリーブは、上記キャリアの被覆に用いたものと同様の樹脂によって被覆して用いるのが好ましく、特にシリコーン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂から選ばれる樹脂を用いて被覆したものを好ましい。また、磁性一成分現像剤を使用する場合、帯電付与部材として、SUS、アルミニウム等の金属スリーブ或いはシリコーン樹脂、ウレタン樹脂、EPDM等の弾性帯電付与ブレード等を用いることができるが、その場合これらを、上記キャリアの被覆に用いたものと同様の樹脂によって被覆して用いるのが好ましい。特に、磁性一成分現像剤を使用する場合、シリコーン変性アクリル樹脂を用いて被覆したものを好ましい。それにより、アクリル樹脂の優れた特性であるトナーへの十分な負帯電性付与が可能になり、かつ、シロキサン鎖によってトナー成分の移行によるスリーブ或いは帯電付与部材の汚染を低減することが可能になる。

#### 【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」はすべて「重量部」を意味する。

【0056】酸化チタンは、イルメナイトを鉱石として用い、硫酸に溶解させて鉄分を分離し、 $\text{TiOSO}_4$ を加水分解して酸化チタンを生成させる湿式沈降法を用いることにより、以下の調製法によって作製した。この作製法でのキー技術は、加水分解と核生成のための分散調整および水洗であり、特に分散処理におけるpHの調整（酸による中和）、スラリー濃度の調整は、後の酸化チタンの一次粒子径を決めるものであり、高いレベルの制御が必要である。

【0057】なお、以下の外添剤におけるアルミナ換算被膜量および添加剤量は、次の測定方法によって行った。

#### 〔アルミナ換算被膜量の測定〕

(1) 未処理酸化チタン微粒子に未処理アルミナ微粒子を混合し、標準サンプルを作成した。（アルミナ含有量：0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0および10.0重量%）

(2) サンプル一定量をセルに採り、蛍光X線（理研システム3370）を用い検量線を作成した。

(3) 処理サンプルを標準サンプルと同量、セルに採り、蛍光X線を用い定量した。

【0058】〔表面処理剤（アニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、シリコーンオイル）量の測定〕

(1) 未処理酸化チタン微粒子を乾式にてそれぞれの表面処理剤で処理し、100%処理されていると仮定し、標準サンプルを作成した。（処理量5、10、20、50および100重量%）

(2) サンプルの一定量をセルに採り、蛍光X線（理研システム3370）を用い検量線を作成した。

(3) 処理サンプルを標準サンプルと同量、セルに採り、特徴のある元素に着目し、蛍光X線を用い定量した。（例として、Si、F）

#### 10 【0059】外添剤Aの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い100℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。次に再度水溶液中において湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットし、イソブチルトリメトキシシランで処理した後に、濾過、水洗、100℃にて乾燥を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Aを得た。上記の方法により、アルミニウム被膜量とイソブチルトリメトキシシラン量を変更して種々のサンプルを作成した。

#### 【0060】

外添剤A-（1）：アルミナ換算被膜量=0.1%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

外添剤A-（2）：アルミナ換算被膜量=0.8%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

外添剤A-（3）：アルミナ換算被膜量=2.0%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

外添剤A-（4）：アルミナ換算被膜量=2.5%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

30

#### 【0061】外添剤Bの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、硫酸アルミニウムを加え、引き続きアルコールに溶解させたペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム（ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{NH}_4$ ）を加え、濾過、水洗、乾燥100℃を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Bを得た。

#### 【0062】

外添剤B-（1）：アルミナ換算被膜量=1.0%、ペルフルオロアルキルスルホン酸量=20%

外添剤B-（2）：アルミナ換算被膜量=0.2%、ペルフルオロアルキルスルホン酸量=5%

外添剤B-（3）：アルミナ換算被膜量=2.0%、ペルフルオロアルキルスルホン酸量=20%

外添剤B-（4）：アルミナ換算被膜量=2.0%、ペルフルオロアルキルスルホン酸量=50%

#### 【0063】外添剤Cの調製

ペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムに代え、メチルヒドロジェンシリコーンオイルを用いた以外

は、外添剤Bと同手法にて外添剤Cを調製した。

外添剤C- (1) : アルミナ換算被膜量=1.0%、メチルヒドロジェンシリコーンオイル量=20%

#### 【0064】外添剤Dの調製

ペルフルオロアルキルスルホン酸アンモニウムに代え、ペルフルオロアルキルベタイン ( $C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ ) を用いた以外は、外添剤Bと同手法にて外添剤Dを調製した。  
外添剤D- (1) : アルミナ換算被膜量=1.0%、ペルフルオロアルキルベタイン量=20%

#### 【0065】外添剤Eの調製

上記手法で得られ酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い100℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。次に乾式手法にて(スプレードライを用い)メチルヒドロジェンシリコーンオイルを噴霧し、150℃の熱を加えて処理し、乾式にて粉碎することにより外添剤Eを得た。

外添剤E- (1) : アルミナ換算被膜量=1.0%、メチルヒドロジェンシリコーンオイル量=20%

#### 【0066】外添剤Fの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い100℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。次に再度水溶液中において湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットし、イソブチルトリメトキシシランで処理した後に、濾過、水洗、70℃にて乾燥を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Fを得た。

外添剤F- (1) : アルミナ換算被膜量=0.8%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

#### 【0067】外添剤Gの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い250℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。次に再度水溶液中において湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットし、イソブチルトリメトキシシランで処理した後に、濾過、水洗、120℃にて乾燥を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Gを得た。

外添剤G- (1) : アルミナ換算被膜量=0.8%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%

#### 【0068】外添剤Hの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。その後pH調整を行い、イソブチルトリメトキシシランで処理した後に、濾過、水洗、100℃にて乾燥を行い、乾式にて粉

砕することにより外添剤Hを得た。

外添剤H- (1) : イソブチルトリメトキシシラン量=10%

#### 【0069】外添剤Iの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、乾式手法にて(スプレードライを用い)メチルヒドロジェンシリコーンオイルを噴霧し、150℃の熱を加えて処理し、乾式にて粉碎することにより外添剤Iを得た。  
外添剤I- (1) : メチルヒドロジェンシリコーンオイル量=20%

#### 【0070】外添剤Jの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。その後、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い、100℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。更に乾式にて粉碎することにより外添剤Jを得た。

外添剤J- (1) : アルミナ換算被膜量=0.8%

#### 【0071】外添剤Kの調製

前記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、含水アルミナ稀薄溶液を添加し、濾過を行い100℃にて乾燥することにより、アルミナ被覆酸化チタン微粒子を得た。次に再度水溶液中において湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットし、デシルトリメトキシシランおよびラウリン酸で処理した後に、濾過、水洗、100℃にて乾燥を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Kを得た。上記の方法により、ラウリン酸量を変更して種々のサンプルを作成した。

#### 【0072】

外添剤K- (1) : アルミナ換算被膜量=0.8%、デシルトリメトキシシラン量=10%、ラウリン酸量=3%

外添剤K- (2) : アルミナ換算被膜量=0.8%、デシルトリメトキシシラン量=10%、ラウリン酸量=5%

外添剤K- (3) : アルミナ換算被膜量=0.8%、デシルトリメトキシシラン量=10%、ラウリン酸量=10%

#### 【0073】外添剤Lの調製

上記手法で得られた酸化チタン微粒子を焼成した後に、湿式粉碎を行い、粗大粒子をカットした。得られた酸化チタン微粒子に、硫酸アルミニウムを加え、引き続きイソブチルトリメトキシシランとステアリン酸メチルを加え、濾過、水洗、100℃での乾燥を行い、乾式にて粉碎することにより外添剤Lを得た。

外添剤L- (1) : アルミナ換算被膜量=0.8%、イソブチルトリメトキシシラン量=10%、ステアリン酸メチル量=5%

外添剤L- (2) : アルミナ換算被膜量=0.8%、イ

ソブチルトリメトキシシラン量＝10%、ステアリン酸メチル量＝2%

#### 【0074】外添剤Mの調製

イソブチルトリメトキシシランに代えてジメチルジクロロシランを用い、また、ステアリン酸メチルに代えてパルミチン酸を使用した以外は、外添剤Lと同手法にて外\*  
(トナー粒子の製造)

結着樹脂 (ビスフェノールタイプポリエステル樹脂) 100部

(重量平均分子量：177000、数平均分子量：5800、Tg：65℃)

フタロシアニン顔料

5部

帯電制御剤 (ボントロンE84)

2部

上記成分をバンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分級して、平均粒径7μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子100部と外添剤A- (1) 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを調製した。

(キャリアの製造) 平均粒径50μmのフェライトコアにシリコン樹脂 (商品名：KR250、信越化学社製) をニーダー装置によって0.8重量%に相当する量になるようにコーティングし、キャリアを得た。

(現像剤調製) 上記トナー5部とキャリア95部をV型ブレンダーにて混合して現像剤を得た。

#### 【0076】実施例2

外添剤A- (1) をA- (2) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例3

外添剤A- (1) をA- (3) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例4

外添剤A- (1) をB- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例5

外添剤A- (1) をB- (2) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例6

外添剤A- (1) をB- (3) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例7

外添剤A- (1) をB- (4) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例8

外添剤A- (1) をC- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例9

外添剤A- (1) をD- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例10

外添剤A- (1) をE- (1) に代えた以外は実施例1

\* 添剤Mを調製した。

外添剤M- (1) : アルミナ換算被膜量＝0.8%、ジメチルジクロロシラン量＝10%、パルミチン酸量＝3%

#### 【0075】実施例1

と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例11

外添剤A- (1) をF- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例12

外添剤A- (1) をG- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 【0077】比較例1

外添剤A- (1) をA- (4) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例2

外添剤A- (1) をH- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例3

外添剤A- (1) をI- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例4

30 外添剤A- (1) をJ- (1) に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例5

外添剤A- (1) に代えて、疎水性シリカ (R972) 0.5部と酸化チタン (P25) 0.5部を併用添加した以外は、実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例6

外添剤A- (1) を疎水性アモルファス酸化チタン1部に代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調製した。

【0078】上記現像剤を用いて複写機 (A-COLOR635、富士ゼロックス社製) を用い、高温高湿 (30℃、90%) と低温低湿 (5℃、10%) の条件にてコピーテストを実施した。 (各環境において、それぞれ20万枚の複写操作を行った。)

用いた外添剤の詳細と評価結果を表1および表2に示す。

#### 【0079】

#### 【表1】

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算Al量 (%)	処理剤種 *1 処理量 (%)	処理チタン BET 表面積 *2 (m <sup>2</sup> /g)	外添剤 (サンプル名)
実施例1	0.1	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(1)
実施例2	0.8	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(2)
実施例3	2.0	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(3)
実施例4	1.0	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> (20)	100	B-(1)
実施例5	0.2	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> (5)	95	B-(2)
実施例6	2.0	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> (20)	105	B-(3)
実施例7	2.0	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> (50)	90	B-(4)
実施例8	1.0	MHSiオイル#2 (20)	100	C-(1)
実施例9	1.0	Rfベタイン #3 (20)	100	D-(1)
実施例10	1.0	MHSiオイル#2 (20)	80	E-(1)
実施例11	0.8	アルキルシラン#1 (10)	100	F-(1)
実施例12	0.8	アルキルシラン#1 (10)	75	G-(1)
比較例1	2.5	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(4)
比較例2	0	アルキルシラン#1 (10)	100	H-(1)
比較例3	0	MHSiオイル#2 (20)	60	I-(1)
比較例4	0.8	処理なし	95	J-(1)
比較例5	0	DM#4/-	110/50	R972/P25
比較例6	0	アルキルシラン#1 (10)	85	a-TiO <sub>2</sub>

【0080】

\* \* 【表2】

	トナー流動 特性 *3 (mg/sec)	トナー保管 特性 *4 (%)	初期帯電量 *5 (μC/g)		20万枚走行後 帯電量 (μC/g)		総合 *6 帯電評価		面質欠陥*7
			高温高湿	低温低湿	高温高湿	低温低湿	環境差	持続性	
実施例1	770 (○)	7 (○)	-30	-35	-13	-20	○	△	#1
実施例2	800 (○)	6 (○)	-25	-30	-23	-28	○	○	問題なし
実施例3	800 (○)	7 (○)	-15	-20	-20	-23	○	○	問題なし
実施例4	830 (○)	3 (○)	-28	-30	-28	-32	○	○	問題なし
実施例5	770 (○)	10 (○)	-18	-20	-10	-15	○	△	#1
実施例6	830 (○)	3 (○)	-18	-22	-18	-23	○	○	問題なし
実施例7	750 (○)	15 (○)	-32	-38	-30	-35	○	○	問題なし
実施例8	800 (○)	5 (○)	-28	-33	-25	-38	○	○	問題なし
実施例9	810 (○)	3 (○)	-26	-28	-25	-27	○	○	問題なし
実施例10	720 (○)	12 (○)	-25	-30	-23	-35	○	○	問題なし
実施例11	800 (○)	5 (○)	-25	-30	-15	-20	○	△	問題なし
実施例12	700 (○)	18 (○)	-23	-28	-22	-26	○	○	問題なし
比較例1	800 (○)	8 (○)	-8	-18	-8	-20	×	○	#2
比較例2	810 (○)	8 (○)	-32	-36	-6	-8	○	×	#3
比較例3	600 (×)	50 (×)	-35	-40	-5	-7	○	×	#4
比較例4	680 (×)	30 (×)	+5	+8	+3	+5	-	-	#5
比較例5	720 (○)	25 (×)	-23	-30	-5	-25	×	△	#6
比較例6	700 (○)	25 (×)	-28	-35	-3	-8	△	×	#7

【0081】処理剤種\*1：#1（イソブチルトリメトキシシラン）、#2（メチルヒドロジェンシリコーンオイル）、#3（ペルフルオロアルキルベタイン）、#4（ジメチルジクロロシラン）

処理チタンBET表面積\*2：ベータソープ自動表面積計（MODEL4200、日機装株式会社製）を用い、窒素とヘリウムの混合ガスにて測定した。

50 トナー流動特性\*3：オフラインオーガーディスペンサ

ーを用い、トナーの流動性を評価した。(目標のディス  
ペンス量 $\geq 700\text{mg}/\text{sec}$ )

トナー保管特性\*4: 50℃の雰囲気下で24時間保管  
し、保管トナーを105 $\mu\text{m}$ 網上に投入し、一定振動を  
加え網上に残った凝集トナー量を測定した。(目標凝集  
度 $\leq 20\%$ ): 凝集度 $=$ (網(105 $\mu\text{m}$ )上残量/投  
入量) $\times 100$

初期帯電量\*5: 現像剤を調製後、各環境下に24時間  
放置し、25℃、55%の条件にてTB200(東芝社  
製)にて測定した。20万枚走行後帯電量も上記と同様  
に測定した。

総合帯電評価\*6: 環境差 $=$ {初期帯電量(高温高湿 $\div$   
低温低湿)+20万枚走行後帯電量(高温高湿 $\div$ 低温低  
湿)} $\times 1/2$ で総合評価を行い、次のような判定を行  
った。

環境差判断標準:  $\bigcirc \geq 0.7$ 、 $\triangle \geq 0.5$ 、 $\times < 0.5$   
維持性 $=$ {高温高湿帯電量(20万枚 $\div$ 初期)+低温低  
湿帯電量(20万枚 $\div$ 初期) $\times 1/2$ で総合評価を行  
い、次のような判定を行った。維持性判断基準:  $\bigcirc \geq$   
0.7、 $\triangle \geq 0.5$ 、 $\times < 0.5$

(トナー粒子の製造)

結着樹脂(ビスフェノールタイプポリエステル樹脂)	100部
(重量平均分子量: 177000、数平均分子量: 5800、Tg: 65℃)	
磁性体(六面体マグネタイト)	100部
帯電制御剤(鉄アゾ錯化合物: T77、保土谷化学社製)	2部
離型剤(低分子量ポリプロピレン: ビスコール660P、 三洋化成社製)	3部

上記成分をエクストリュージダにより熔融混練し、冷却  
後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分  
級して、平均粒径7 $\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。このトナ  
ー粒子100部と外添剤A-(2)1.0部をヘンシェ  
ルミキサーにて混合してトナーを調製した。

#### 【0083】実施例14

外添剤A-(2)をA-(3)に代えた以外は実施例1  
3と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例15

外添剤A-(2)をC-(1)に代えた以外は実施例1  
3と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例7

外添剤A-(2)をI-(1)に代えた以外は実施例1  
3と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例8

外添剤A-(2)を疎水性アモルファス酸化チタン1部

\*画質欠陥\*7:

#1: 高温高湿下で若干ダートが多いが画質上は問題な  
し。

#2: 高温高湿下で初期から低帯電による細線再現性不  
良およびかぶり発生。

#3: 1万枚を越えるところから低濃度再現およびかぶり  
が顕著に発生。

#4: 高温高湿下でトナーディスペンス不良に起因する  
トナーつまり発生。また、一万枚を越えるところから低濃  
度再現およびかぶりが顕著に発生。

#5: 初期から逆極帯電により画像が得えられず。

#6: 高温高湿下で3千枚を越えるところから低濃度再現  
およびかぶりが顕著に発生。また、同様にトナーディス  
ペンス不良に起因するトナーつまりが数回発生。

#7: 1万枚を越えるところから低濃度再現およびかぶり  
が顕著に発生。また、同様にトナーディスペンス不良に  
起因するトナーつまりが数回発生。また、感光体傷に起  
因するハーフトーン濃度ムラが一千枚を越えるところから  
発生。

\*20 【0082】実施例13

に代えた以外は実施例13と同様の方法にて現像剤を調  
製した。

#### 比較例9

外添剤A-(2)を疎水性シリカ(R972)1部に代  
えた以外は実施例13と同様の方法にて現像剤を調製し  
た。

【0084】上記現像剤を用い複写機(Able320  
0、富士ゼロックス社製)を用い高温高湿(30℃、9  
0%)と低温低湿(5℃、10%)の条件にてコピーテ  
ストを実施した。(各環境において、それぞれ2万枚の  
複写操作を行った。)

40 用いた外添剤の詳細と評価結果を表3および表4に示  
す。

【0085】

【表3】



	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算Al量 (%)	処理剤種 *1 処理量 (%)	処理チタン BET 表面積 *2 (m <sup>2</sup> /g)	外添剤 (サンプル名)
実施例13	0.8	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(2)
実施例14	2.0	アルキルシラン#1 (10)	100	A-(3)
実施例15	1.0	MHSiオイル#2 (20)	100	C-(1)
比較例7	0	MHSiオイル#2 (20)	60	I-(1)
比較例8	0	アルキルシラン#1 (10)	85	a-TiO <sub>2</sub>
比較例9	0	DM#4	110	R972

【0086】

\* \* 【表4】

	トナー流動 特性 *3 (mg/sec)	トナー保管 特性 *4 (%)	初期帯電量 *5 ( $\mu$ C/g)		2万枚走行後 帯電量 ( $\mu$ C/g)		総合 *6 帯電評価		画質欠陥 *7
			高温高湿	低温低湿	高温高湿	低温低湿	環境差	持続性	
実施例13	1200 (○)	8 (○)	-12	-16	-15	-17	○	○	問題なし
実施例14	1200 (○)	10 (○)	-7	-10	-8	-12	△	○	問題なし
実施例15	1250 (○)	7 (○)	-10	-13	-10	-15	○	○	問題なし
比較例7	850 (×)	35 (×)	-15	-18	-3	-5	○	×	#1
比較例8	1000 (○)	30 (×)	-8	-10	-2	-3	○	×	#2
比較例9	1300 (○)	3 (○)	-3	-20	-7	-30	×	○	#3

【0087】処理剤種\*1：#1（イソブチルトリメトキシシラン）、#2（メチルヒドロジェンシリコンオイル）、#4（ジメチルジクロロシラン）

処理チタンBET表面積\*2：ベータソープ自動表面積計（MODEL 4200、日機装株式会社製）を用い、窒素とヘリウムの混合ガスにて測定した。

トナー流動特性\*3：オフラインオーガーディスペンサーを用い、トナーの流動性を評価した。（目標のディスペンス量 $\geq 1000 \text{ mg/sec}$ ）

トナー保管特性\*4：50℃の雰囲気下で24時間保管し、保管トナーを105 $\mu\text{m}$ 網上に投入し、一定振動を加え網上に残った凝集トナー量を測定した。（目標凝集度 $\leq 20\%$ ）：凝集度＝（網（105 $\mu\text{m}$ ）上残量／投入量） $\times 100$

初期帯電量\*5：スリーブ上にトナーを搬送させ、各環境下に24時間放置し、各環境下で吸引トリボ測定法にて測定した。2万枚走行後と帯電量も上記同様に測定した。

総合帯電評価\*6：環境差＝{初期帯電量（高温高湿÷低温低湿）＋2万枚走行後帯電量（高温高湿÷低温低湿）} $\times 1/2$ で総合評価を行い、次のような判定を行った。

環境差判断標準：○ $\geq 0.7$ 、△ $\geq 0.5$ 、× $< 0.5$ ※  
（トナー粒子の製造）

結着樹脂（スチレン- $n$ -ブチルメタクリレート共重合体 100部  
（共重合比80：20）（重量平均分子量：

※維持性＝{高温高湿帯電量（2万枚÷初期）＋低温低湿帯電量（2万枚÷初期） $\times 1/2$ で総合評価を行い、次のような判定を行った。維持性判断基準：○ $\geq 0.7$ 、△ $\geq 0.5$ 、× $< 0.5$

画質欠陥\*7：

#1：両条件に2千枚を越えるところから現像性が低下した。また、高温高湿下においてトナーの凝集に起因するスリーブ上白筋が500枚を越えるところから画像上に発生。

#2：両条件に千枚を越えるところから現像性が低下した。また、高温高湿下においてトナーの凝集と外添剤のスリーブ付着に起因するスリーブ上白筋が1500枚を越えるところから画像上に発生。

#3：高温高湿下で初期から現像性の低下が見られた。また、低温低湿下で初期から黒ベタ画像採取時に帯電速度が遅いことに起因すると思われるスリーブ2周目以降LOW IDが発生した。また、文字像採取後、黒ベタ画像或いはハーフトーン画像を採取した際、前コピーの文字像が薄く履歴として残った（ゴースト現象）。また、両条件共に800枚を越えるところから、白点が画像上に発生。

【0088】実施例16

150000、数平均分子量：3700)

磁性体（六面体マグネタイト）

100部

帯電制御剤（鉄アゾ錯化合物：T77、保土谷化学社製）

1部

離型剤（低分子量ポリプロピレン：ビスコール660P、  
三洋化成社製）

3部

上記成分をエクストルーダーにより熔融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分級して、平均粒径7 $\mu$ mのトナー粒子を得た。このトナー粒子100部と外添剤A-（2）1.0部をヘンシェルミキサーにて混合して現像剤を調製した。

## 【0089】実施例17

外添剤A-（2）1.0部をK-（1）1.0部に代えた以外は実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 実施例18

外添剤A-（2）1.0部をK-（2）1.0部に代えた以外は実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 実施例19

外添剤A-（2）1.0部をK-（3）1.0部に代えた以外は、実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 実施例20

外添剤A-（2）1.0部をL-（1）1.0部に代えた以外は、実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 実施例21

外添剤A-（2）1.0部をL-（2）1.0部に代え\*

\*た以外は、実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 実施例22

外添剤A-（2）1.0部をM-（1）1.0部に代えた以外は、実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 比較例10

外添剤A-（2）1.0部を疎水性シリカ（R972）0.5と酸化チタン（P25）0.5部の混合物に代えた以外は実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

## 比較例11

外添剤A-（2）1.0部を酸化チタン（P25）1.0に代えた以外は実施例16と同様の方法にて現像剤を調製した。

【0090】上記現像剤を用いて複写機（Able-3321、富士ゼロックス社製）を用い、高温高湿（30℃、90%）と低温低湿（5℃、10%）の条件にてコピーテストを実施した。（各環境において、それぞれ2万枚の複写操作を行った。）その結果を表5および表6に示す。

## 【0091】

## 【表5】

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算Al量 (%)	処理剤種*1 処理量 (%)	脂肪酸又は脂肪酸 エステル種及び量 (%)	処理チタン BET表面積*2 (m <sup>2</sup> /g)	外添剤 (サンプル名)
実施例16	0.8	744シリコン#1(10)	—	100	A-（2）
実施例17	0.8	744シリコン#2(10)	ラウリン酸(3)	90	K-（1）
実施例18	0.8	744シリコン#2(10)	ラウリン酸(5)	87	K-（2）
実施例19	0.8	744シリコン#2(10)	ラウリン酸(10)	80	K-（3）
実施例20	0.8	744シリコン#1(10)	ステアリン酸メチル(5)	88	L-（1）
実施例21	0.8	744シリコン#1(10)	ステアリン酸メチル(2)	92	L-（2）
実施例22	0.8	744シリコン#3(10)	パルミチン酸(3)	95	M-（1）
比較例10	—	DM#4/—	—	110/50	R972/P25
比較例11	—	—	—	50	P25

## 【0092】

## 【表6】

	トナー流動 特性 *3 (ng/sec)	トナー保管 特性 *4 (%)	初期帯電量 *5 ( $\mu\text{C/g}$ )		2万枚走行後 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		総合 *6 帯電評価		感光体磨耗 *7 (2万枚走行後)( $\mu\text{m}$ )		画質欠陥*8
			高温高湿	低温低湿	高温高湿	低温低湿	環境差	持続性	高温高湿	低温低湿	
実施例16	1400 (○)	8 (○)	-15	-17	-16	-18	○	○	18	22	問題なし
実施例17	1300 (○)	10 (○)	-20	-23	-18	-20	○	○	13	15	問題なし
実施例18	1200 (○)	12 (○)	-21	-23	-22	-25	○	○	10	13	問題なし
実施例19	1100 (○)	15 (○)	-22	-25	-23	-26	○	○	8	10	問題なし
実施例20	1250 (○)	10 (○)	-16	-17	-16	-18	○	○	9	13	問題なし
実施例21	1350 (○)	6 (○)	-15	-17	-16	-17	○	○	16	20	問題なし
実施例22	1300 (○)	7 (○)	-12	-15	-10	-13	○	○	14	15	問題なし
比較例10	1350 (○)	5 (○)	-10	-15	-3	-12	×	△	20	23	#1
比較例11	750 (×)	35 (×)	-5	-8	-2	-6	×	△	25	30	#2

【0093】処理剤種\*1：#1（イソブチルトリメトキシシラン）、#2（デシルトリメトキシシラン）、#3（ジメチルジクロロシラン）

処理チタンBET表面積\*2：ベータソープ自動表面積計（MODEL 4200、日機株式会社製）を用い、窒素とヘリウムの混合ガスにて測定した。

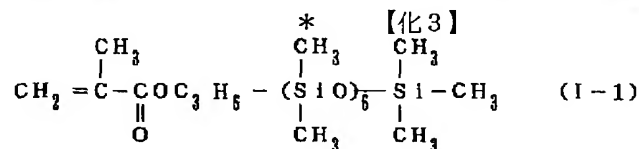
トナー流動特性\*3：オフラインオーガーディスペンサーを用い、トナーの流動性を評価した。（目標のディスペンス量 $\geq 1000\text{mg/sec}$ ）

トナー保管特性\*4：50℃の雰囲気下で24時間保管し、保管トナーを105 $\mu\text{m}$ 網上に投入し、一定振動を加え網上に残った凝集トナー量を測定した。（目標凝集度 $\leq 20\%$ ）：凝集度＝（網（105 $\mu\text{m}$ ）上残量／投入量） $\times 100$

初期帯電量\*5：現像スリーブ上にトナーを搬送させ、各環境下に24時間放置し、各環境下で吸引トリボ測定法にて測定した。2万枚走行後帯電量も上記と同様に測定した。

総合帯電評価\*6：環境差＝{初期帯電量（高温高湿÷低温低湿）＋2万枚走行後帯電量（高温高湿÷低温低湿）} $\times 1/2$ で総合評価を行い、次のような判定を行った。

環境差判断標準：○ $\geq 0.7$ 、△ $\geq 0.5$ 、× $< 0.5$   
維持性＝{高温高湿帯電量（2万枚÷初期）＋低温低湿帯電量（2万枚÷初期） $\times 1/2$ で総合評価を行い、次のような判定を行った。維持性判断基準：○ $\geq 0.7$ 、△ $\geq 0.5$ 、× $< 0.5$



Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50 $\mu\text{m}$ ）1000部とシリコーン変性アクリル樹脂a 10部をトルエン300部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度70℃

\*【0094】感光体磨耗#7：初期の感光体表面樹脂層の膜厚をレーザー表面変位計を用い、50点以上測定し、平均値を初期膜厚とする。2万枚走行後も同様に測定し、平均値を2万枚走行後の膜厚とし、初期膜厚から2万枚走行後の膜厚を差し引いた数値を感光体磨耗とする。（目標値 $\leq 22\mu\text{m}$ ）

画質欠陥\*8：

#1：高温高湿下500枚を越える頃から現像性が低下した。また感光体の傷によるハーフトーン画像採取時に白点および黒点が画像上に発生した。また、低温低湿下で初期から黒ベタ画像採取時に帯電速度が遅く、スリーブ上へのトナー搬送量不足に起因すると思われるスリーブ2周目以降LowID（低濃度）が発生した。また、文字像採取後、黒ベタ画像或いはハーフトーン画像を採取した際、前コピーの文字像が薄く履歴として残った（ゴースト現象）。

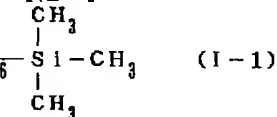
#2：高温高湿下は初期から現像性が低い。低温低湿下で1万枚を越える頃から感光体磨耗に起因し、現像電位が低下し、現像性低下が発生した。

【0095】以下の実施例23～27および比較例12～14においては、次のキャリアを使用した。

キャリアAの調製

下記構造式（I-1）で示されるオルガノポリシロキサン20部、アクリル酸n-ブチル25部およびメタクリル酸メチル55部を共重合して得られたシリコーン変性アクリル樹脂a（分子量50000）を使用し、

【化3】



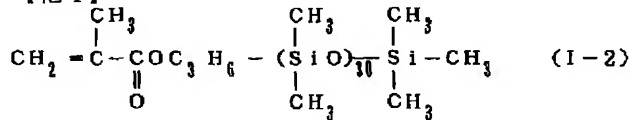
で10分間混合した後、熱媒温度を110℃に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、105 $\mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアAを得た。キャリアAの印加電圧1

$0^{1.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^9 \Omega \text{cm}$ であった。なお、キャリアの体積抵抗は、図2に示す装置を用い、測定試料(1)を厚みHとし、下部電極(2)と上部電極(3)で挟持し、上方よりダイヤルゲージ(4)で加圧調整し、測定試料(1)の抵抗を高電圧抵抗計(5)で測定した。

#### 【0096】キャリアBの調製

下記構造式(I-2)で示されるオルガノポリシロキサン25部、スチレン25部およびメタクリル酸メチル50部を共重合して得られたシリコーン変性アクリル樹脂b(分子量45000)を使用し、

#### 【化4】

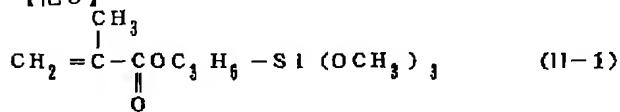


Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部とシリコーン変性アクリル樹脂b15部をトルエン300部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $110^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアBを得た。キャリアBの印加電圧 $10^{1.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{12} \Omega \text{cm}$ であった。

#### 【0097】キャリアCの調製

上記構造式(I-1)で示されるオルガノポリシロキサン15部、アクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸メチル60部、下記構造式(II-1)で示されるオルガノシラン5部を共重合して得られたシリコーン変性アクリル樹脂c(分子量45000)を使用し、

#### 【化5】



\*

#### (トナー粒子の製造)

結着樹脂(ビスフェノールAタイプポリエステル樹脂)	87部
(重量平均分子量: 177000、数平均分子量: 5800、 $T_g$ : $65^\circ\text{C}$ )	
カーボンブラック(BPL、キャボット社製)	8部
帯電制御剤(TRH、保土谷化学社製)	1部
ポリプロピレンワックス(660P、三洋化成社製)	4部

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分級して、平均粒径 $7.5 \mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。このトナー粒子100部と外添剤A-(2)1.0部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを調製した。

(現像剤調製) 上記トナー5部と上記キャリアA95部

\* Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部とシリコーン変性アクリル樹脂c7部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.1部をトルエン300部およびメタノール10部の混合溶液中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $150^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアCを得た。キャリアCの印加電圧 $10^{1.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^7 \Omega \text{cm}$ であった。

#### 【0098】キャリアDの調製

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部と常温硬化型シリコーン樹脂(KR255、信越化学社製)20部をトルエン300部に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $180^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアDを得た。キャリアDの印加電圧 $10^{1.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{15} \Omega \text{cm}$ であった。

#### 【0099】キャリアEの調製

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部、アクリル樹脂d5部および常温硬化型シリコーン樹脂(KR255、信越化学社製)10部をトルエン300部に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $150^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアEを得た。キャリアEの印加電圧 $10^{1.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{10} \Omega \text{cm}$ であった。

#### 【0100】実施例23

をV型ブレンダーにて混合して現像剤を得た。

#### 【0101】実施例24

キャリアAをキャリアBに代えた以外は、実施例23と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例25

キャリアAをキャリアCに代えた以外は、実施例23と

同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例 26

キャリア A をキャリア D に代えた以外は、実施例 23 と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 実施例 27

キャリア A をキャリア E に代えた以外は、実施例 23 と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例 12

外添剤 A- (2) 1. 0 部を疎水性アモルファス酸化チタン 1. 0 部に代えた以外は実施例 23 と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### 比較例 13

外添剤 A- (2) 1. 0 部を A- (4) 1. 0 部に代えた以外は実施例 23 と同様の方法にて現像剤を調製した。

#### \* 比較例 14

外添剤 A- (2) 1. 0 部を H- (1) 1. 0 部に代えた以外は実施例 23 と同様の方法にて現像剤を調製した。

上記実施例 23 ~ 27 および比較例 12 ~ 14 の現像剤について、高温高湿下 (30℃、80%RH) および低温低湿下 (5℃、10%RH) において複写機 (5039 改造機、富士ゼロックス社製) を用いて画質評価およびキャリアの被覆状態の電子顕微鏡観察を行った。また、50 万枚コピー後に強制現像および強制トナー追加テストを行い、その際のカブリおよび現像性により現像剤の能力を確認した。その評価結果を表 7 および表 8 に示す。

【0102】

【表 7】

	初 期									
	高 温 高 湿					低 温 低 湿				
	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	画像特性 *1		TCL*2 (%)	キャリアの 表面観察	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	画像特性 *1		TCL*2 (%)	キャリアの 表面観察
		ソリッド濃度	背景汚れ				ソリッド濃度	背景汚れ		
実施例 23	-18	1.50	G1	9	良好	-20	1.52	G1	10	良好
実施例 24	-16	1.48	G1	10	良好	-17	1.50	G1	12	良好
実施例 25	-20	1.52	G1	11	良好	-22	1.52	G1	11	良好
実施例 26	-12	1.42	G1	5	良好	-13	1.48	G2	6	良好
実施例 27	-8	1.40	G2	4	良好	-10	1.42	G2	5	良好
比較例 12	-25	1.38	G1	10	良好	-30	1.38	G1	7	良好
比較例 13	-6	1.10	G3	2	良好	-7	1.15	G3	3	良好
比較例 14	-21	1.43	G1	8	良好	-23	1.40	G1	6	良好

【0103】

※ ※ 【表 8】

	50 万 枚 後									
	高 温 高 湿					低 温 低 湿				
	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	画像特性 *1		TCL*2 (%)	キャリアの 表面観察	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	画像特性 *1		TCL*2 (%)	キャリアの 表面観察
		ソリッド濃度	背景汚れ				ソリッド濃度	背景汚れ		
実施例 23	-20	1.50	G1	8	良好	-22	1.52	G1	12	良好
実施例 24	-16	1.50	G1	12	良好	-18	1.52	G1	10	良好
実施例 25	-21	1.52	G1	10	良好	-23	1.50	G1	8	良好
実施例 26	-13	1.48	G1	4	コート膜あり	-15	1.49	G2	4	コート膜あり
実施例 27	-10	1.40	G2	4	コート膜あり	-12	1.42	G2	3	コート膜あり
比較例 12	-6	0.90	G3	0	良好	-5	0.85	G4	0	良好
比較例 13	-7	0.95	G3	0	良好	-8	0.90	G3	0	良好
比較例 14	-3	0.48	G4	0	良好	-5	0.50	G5	0	良好

【0104】画像特性 \*1

各ソリッド濃度は X-Rite 404A (X-Rite 40 社製) を用いて測定した値である。背景汚れの評価基準であるカブリグレードは次の通りである。

G1: 問題なし

G2: 極微量のカブリあり

G3: 若干のカブリあり

G4: カブリが目立つ

G5: 多量のカブリあり

目標値は G2 以下である。

【0105】TCL\*2 (使用可能なトナー濃度範囲)  
(実験方法)

(1) 各環境下において、ソリッド濃度が 0.5 を下回る条件までトナーを追加することなく現像させる。

(2) 上記現像剤にトナーを徐々に追加 (キャリアに対し 1% 相当分ずつ) する。

(3) トナー追加ごとにソリッド濃度、カブリグレードを測定する。

(4) 上記の実験方法により、トナー濃度、ソリッド濃度、カブリグレードの関係を曲線グラフとして得る (図 1)。

(使用可能なトナーの濃度範囲の求め方) 上記のトナー濃度、ソリッド濃度、カブリグレードの曲線グラフから、(1) ソリッド濃度 = 1.1 の時の濃度を TCL

(1)とする。(2)ソリッド濃度1.1以上の条件を満たし、カブリグレードG2より悪化させる点のトナー濃度をTC(2)とする。(3)使用可能なトナー濃度範囲=TC(2)-TC(1)として、その値を求める。

#### 【0106】実施例28

(トナー粒子の製造)

結着樹脂(スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体)	44部
(共重合比80:20、重量平均分子量130000)	
マグネタイト粉(EPT-1000、戸田工業社製)	50部
帯電制御剤(TRH、保土谷化学社製)	2部
ポリプロピレンワックス(660P、三洋化成社製)	4部

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分級して、平均粒径 $8.0\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。このトナー粒子100部と外添剤A-(2)1.0部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを調製した。

#### 実施例29

シリコーン変性アクリル樹脂aに代えて、シリコーン変性アクリル樹脂bを用い、かつ外添剤A-(2)をD-(1)に代えた以外は、実施例28と同様の方法にて現像スリーブを被覆し、そして実施例28と同様に現像剤を調製した。

【0107】上記実施例28および29で得られた現像ロールスリーブおよび現像剤を使用し、レーザープリンター(Able3015、富士ゼロックス社製)に装着して、高温高湿下(30℃、80%RH)において複写テストを行い、画質評価および現像ロールスリーブの被覆状態の電子写真顕微鏡観察を行った。その結果を表9に示す。なお表中、ソリッド部濃度は、X-riteにより測定した値である。この表から明らかなように、本発明の画質形成方法は、画質安定性が良好であり優れたものであることが分かる。

#### 【0108】

##### 【表9】

その1

	初 期					
	ソリッド部濃度		背景部汚れ		スリーブ表面観察	
	濃 度	判 定	汚 れ	判 定	表面観察	判 定
実施例28	1.43	○	無し	○	良好	○
実施例29	1.43	○	無し	○	良好	○

その2

	10万枚複写後					
	ソリッド部濃度		背景部汚れ		スリーブ表面観察	
	濃 度	判 定	汚 れ	判 定	表面観察	判 定
実施例28	1.45	○	無し	○	良好	○
実施例29	1.47	○	無し	○	良好	○

(トナー粒子の製造)

\* レーザープリンターAble3015用現像ロールスリーブ(富士ゼロックス社製)(ステンレス鋼製)表面に、シリコーン変性アクリル樹脂a100部にカーボンブラック30部をトルエンに分散させた状態でディッピングし、上記スリーブ上に $50\text{g}/\text{m}^2$ の被覆を行った。

\*

#### ※キャリアF

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50\mu\text{m}$ )1000部に、下記構造式で示されるパーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比20:80;  $M_n$ :23,000、 $M_w$ :62,000)5部をメチルエチルケトン100部とトルエン200部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度70℃で10分間混合した後、熱媒温度を110℃に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、 $105\mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアFを得た。印加電解 $10^{3.8}\text{V}/\text{cm}$ におけるキャリアFの体積抵抗は $10^6\Omega\text{cm}$ であった。



#### 【0109】キャリアG

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比20:80;  $M_n$ :23,000、 $M_w$ :62,000)5部を10部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアGを得た。印加電解 $10^{3.8}\text{V}/\text{cm}$ におけるキャリアGの体積抵抗は $10^9\Omega\text{cm}$ であった。

#### 【0110】キャリアH

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比20:80;  $M_n$ :23,000、 $M_w$ :62,000)5部を13部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアHを得た。印加電解 $10^{3.8}\text{V}/\text{cm}$ におけるキャリアHの体積抵抗は $10^{12}\Omega\text{cm}$ であった。

#### 【0111】キャリアI

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体(共重合比20:80;  $M_n$ :23,000、 $M_w$ :62,000)5部を20部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアIを得た。印加電解 $10^{3.8}\text{V}/\text{cm}$ におけるキャリアIの体積抵抗は $10^{15}\Omega\text{cm}$ であった。

※

#### 【0112】実施例30



結着樹脂（ビスフェノールAタイプポリエステル樹脂）  
（重量平均分子量：177000、数平均分子量：  
5800、Tg：65℃）

フタロシアニン顔料  
帯電制御剤（ボントロンE84）

100部

5部

2部

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに分級機で分級して、平均粒径7 $\mu$ mのトナー粒子を得た。このトナー粒子100部と外添剤A-（2）1.0部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを調製した。

（現像剤の調製）上記トナー5部とキャリアF95部をV型ブレンダーにて混合して現像剤を得た。

### 【0113】実施例31

キャリアFをキャリアGに代えた以外は、実施例30と同様の方法にて現像剤を調製した。

### 実施例32

キャリアFをキャリアHに代えた以外は、実施例30と同様の方法にて現像剤を調製した。

### 実施例33

キャリアFをキャリアIに代えた以外は、実施例30と同様の方法にて現像剤を調製した。

### \* 実施例34

キャリアFをキャリアEに代えた以外は、実施例30と同様の方法にて現像剤を調製した。

### 比較例15

10 外添剤A-（2）を酸化チタン（P25）の1.0部に代えた以外は実施例30と同様の方法にて現像剤を調製した。

【0114】上記現像剤を用いて複写機（A-COLOR635、富士ゼロックス社製）を用い、高温高湿（30℃、90%）と低温低湿（5℃、10%）の条件にてコピーテストを実施した。（各環境において、それぞれ20万枚の複写操作を行った。）

評価結果を表10および表11に示す。

### 【0115】

### 【表10】

\*

	キャリア	初 期									
		高温高湿					低温低湿				
		帯電量 ( $\mu$ C/g)	画質特性*1 ソリッド濃度	背景汚れ	TCL*2 (%)	画質欠陥	帯電量 ( $\mu$ C/g)	画質特性*1 ソリッド濃度	背景汚れ	TCL*2 (%)	画質欠陥
実施例30	F	-15	1.51	G2	2	問題なし	-18	1.50	G1	5	問題なし
実施例31	G	-17	1.45	G1	8	問題なし	-20	1.45	G1	7	問題なし
実施例32	H	-18	1.41	G1	6	問題なし	-22	1.35	G1	7	問題なし
実施例33	I	-22	1.35	G1	4	問題なし	-25	1.25	G1	3	問題なし
実施例34	E	-18	1.38	G1	6	問題なし	-20	1.36	G1	5	問題なし
比較例15	F	-5	1.21	G3	0	かぶり	-12	1.38	G3	1	かぶり

### 【0116】

### ※ ※ 【表11】

	キャリア	20万枚後									
		高温高湿					低温低湿				
		帯電量 ( $\mu$ C/g)	画質特性*1 ソリッド濃度	背景汚れ	TCL*2 (%)	画質欠陥	帯電量 ( $\mu$ C/g)	画質特性*1 ソリッド濃度	背景汚れ	TCL*2 (%)	画質欠陥
実施例30	F	-13	1.40	G2	1.5	問題なし	-15	1.45	G2	2.0	問題なし
実施例31	G	-16	1.45	G1	6.5	問題なし	-20	1.50	G1	6.5	問題なし
実施例32	H	-18	1.42	G1	5	問題なし	-20	1.48	G1	5.5	問題なし
実施例33	I	-25	1.25	G1	3	問題なし	-30	1.20	G1	2.0	問題なし
実施例34	E	-8	1.25	G2	1.5	問題なし	-12	1.35	G2	1.5	問題なし
比較例15	F	-2	0.30	G5	0	かぶり	-5	0.52	G5	0	かぶり

【0117】画質特性\*1：各ソリッド濃度はX-Rite 404A（X-Rite社製）を用いて測定した値である。

【0118】背景汚れの評価基準であるカブリグレードは次の通りである。

50 G1：問題なし

G 2 : 極微量のカブリあり

G 3 : 若干のカブリあり

G 4 : カブリが目立つ

G 5 : 多量のカブリあり

目標値はG 2 以下である。

【0119】TCL\*2 (使用可能なトナー濃度範囲)  
(実験方法)

(1) 各環境下において、ソリッド濃度が0.5を下回る条件までトナーを追加することなく現像させる。

(2) 上記現像剤にトナーを徐々に追加(キャリアに対し1%相当分ずつ)する。

(3) トナー追加ごとにソリッド濃度、カブリグレードを測定する。

(4) 上記の実験方法により、トナー濃度、ソリッド濃度、カブリグレードの関係を曲線グラフとして得る(図1)。

(使用可能なトナーの濃度範囲の求め方) 上記のトナー濃度、ソリッド濃度、カブリグレードの曲線グラフから、(1) ソリッド濃度=1.1の時の濃度をTC

(1) とする。(2) ソリッド濃度1.1以上の条件を満たし、カブリグレードG 2 より悪化させる点のトナー濃度をTC (2) とする。(3) 使用可能なトナー濃度範囲=TC (2) -TC (1) として、その値を求める。

【0120】

【発明の効果】本発明は、酸化チタン微粒子の表面にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算0.1~2.0重量%のアルミニウムまたはアルミナ被膜を形成し、更に表面処理剤、特にアニオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、シランカップリング剤、シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸エステル、少なくともいずれか一種の化合物で処理された酸化チタン微粒子をトナー粒子に外添して含有させることにより、流動性、耐ケーキング性に優れ、適度な負帯電性能を有するトナーが得られ、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても長時間安定な帯電性能を維持することができる。特に上記表面処理剤による処理を水溶液中、あるいは溶媒中で行うことにより、凝集のない処理酸化チタン微粒子を得ることができ、酸化チタン微粒子の性能を最大限に発揮させることができる。すなわち超

微粒子状の酸化チタン微粒子をほぼ一次粒子の状態を取り出すことが可能となり、流動性、耐ケーキング性に優れたトナーを提供することが可能となる。また、上記複層処理を行うことにより、適度な負帯電性能を得ることができ、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても長時間安定な帯電性能を維持することができる。特に従来、トナーの結着樹脂として、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂を用いた場合、高温高湿下、および低温低湿下の帯電性能に極端な差が生じるという問題であったが、本発明による処理酸化チタン微粒子をトナー粒子に外添することによって、この問題に対して大きく改善効果を発揮する。また、トナー追加時の帯電の上昇が瞬時に起こり、現像、転写時にも、トナー粒子に付着した状態で機能し、スリーブ、ブレード、キャリアを著しく汚染することなく、また感光体にフィルミング、傷を発生させることなく安定した画像が長期にわたり得られる。

【0121】また、上記処理酸化チタン含有トナーに、シリコン変性アクリル樹脂、パーフルオロアルキルアクリレート樹脂またはパーフルオロアルキルメタクリレート樹脂でコートされた体積抵抗が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ のキャリアを用いる場合には、キャリアへのトナー成分の付着や、コート剥がれ等による帯電性変化に起因する画像維持性を改善し、トナー追加時の背景汚れを改善すると共に、現像剤の寿命を延長し、かつ安定した高画質を確保すると共に、黒ベタおよび細線再現性に優れた画質の画像を得ることができる。

【0122】さらに、帯電付与部材をシリコン変性アクリル樹脂を主成分とする樹脂で被覆した場合には、帯電付与部材の帯電維持性、環境安定性、画像維持性が大巾に向上させることができ、画像への濃度むらや地汚れのない優れた画質を得ることができるようになる。

【図面の簡単な説明】

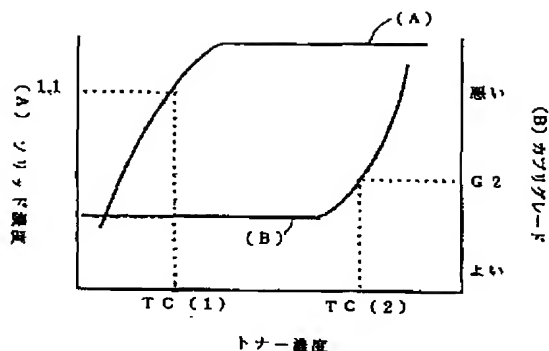
【図1】 トナー濃度と、ソリッド濃度およびカブリグレードとの関係を示す曲線グラフである。

【図2】 キャリアの体積抵抗および絶縁破壊電圧の測定に用いる装置の概略図である。

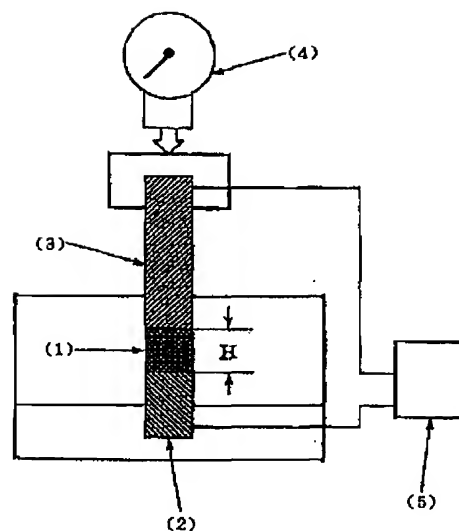
【符号の説明】

(1) …測定試料、(2) …下部電極、(3) …上部電極、(4) …ダイヤルゲージ、(5) …高電圧抵抗計。

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 7 月 10 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0094】感光体磨耗\*7：初期の感光体表面樹脂層の膜厚をレーザー表面変位計を用い、50点以上測定し、平均値を初期膜厚とする。2万枚走行後も同様に測定し、平均値を2万枚走行後の膜厚とし、初期膜厚から2万枚走行後の膜厚を差し引いた数値を感光体磨耗とする。（目標値 $\leq 22\mu\text{m}$ ）

## 画質欠陥\*8：

#1：高温高湿下500枚を越える頃から現像性が低下した。また感光体の傷によるハーフトーン画像採取時に白点および黒点が画像上に発生した。また、低温低湿下で初期から黒ベタ画像採取時に帯電速度が遅く、スリーブ上へのトナー搬送量不足に起因すると思われるスリーブ2周目以降Low ID（低濃度）が発生した。また、文字像採取後、黒ベタ画像或いはハーフトーン画像を採\*

\* 取した際、前コピーの文字像が薄く履歴として残った（ゴースト現象）。

#2：高温高湿下は初期から現像性が低い。低温低湿下で1万枚を越える頃から感光体磨耗に起因し、現像電位が低下し、現像性低下が発生した。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

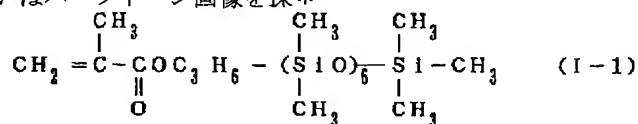
## 【補正内容】

【0095】以下の実施例23～27および比較例12～14においては、次のキャリアを使用した。

## キャリアAの調製

下記構造式（I-1）で示されるオルガノポリシロキサン20部、アクリル酸nブチル25部およびメタクリル酸メチル55部を共重合して得られたシリコン変性アクリル樹脂a（分子量50000）を使用し、

## 【化 3】



Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径 $50\mu\text{m}$ ）1000部とシリコン変性アクリル樹脂a 10部をトルエン300部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$

で10分間混合した後、熱媒温度を $110^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、 $105\mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアAを得た。キャリアAの印加電圧1

$0^{3.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^9 \Omega \text{cm}$ であった。なお、キャリアの体積抵抗は、図2に示す装置を用い、測定試料(1)を厚みHとし、下部電極(2)と上部電極(3)で挟持し、上方よりダイヤルゲージ(4)で加圧調整し、測定試料(1)の抵抗を高電圧抵抗計(5)で測定した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

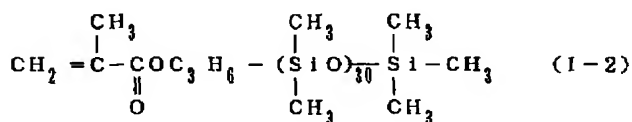
【補正方法】変更

【補正内容】

【0096】キャリアBの調製

下記構造式(I-2)で示されるオルガノポリシロキサン25部、スチレン25部およびメタクリル酸メチル50部を共重合して得られたシリコン変性アクリル樹脂b(分子量45000)を使用し、

【化4】



Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部とシリコン変性アクリル樹脂b15部をトルエン300部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $110^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアBを得た。キャリアBの印加電圧 $10^{3.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{12} \Omega \text{cm}$ であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

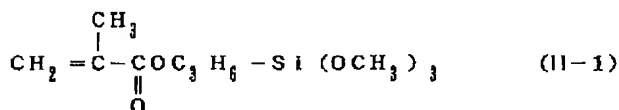
【補正方法】変更

【補正内容】

【0097】キャリアCの調製

上記構造式(I-1)で示されるオルガノポリシロキサン15部、アクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸メチル60部、下記構造式(II-1)で示されるオルガノシラン5部を共重合して得られたシリコン変性アクリル樹脂c(分子量45000)を使用し、

【化5】



Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径

$50 \mu\text{m}$ )1000部とシリコン変性アクリル樹脂c7部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1部をトルエン300部およびメタノール10部の混合溶液中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $150^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアCを得た。キャリアCの印加電圧 $10^{3.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^7 \Omega \text{cm}$ であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】キャリアDの調製

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部と常温硬化型シリコン樹脂(KR255、信越化学社製)20部をトルエン300部に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $180^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアDを得た。キャリアDの印加電圧 $10^{3.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{15} \Omega \text{cm}$ であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】キャリアEの調製

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径 $50 \mu\text{m}$ )1000部、アクリル樹脂d5部および常温硬化型シリコン樹脂(KR255、信越化学社製)10部をトルエン300部に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $150^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら60分間冷却した。その後、 $105 \mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアEを得た。キャリアEの印加電圧 $10^{3.8}$  V/cmにおける体積抵抗は、 $10^{10} \Omega \text{cm}$ であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正内容】

【0108】

【表9】

## その1

	初 期					
	ソリッド部濃度		背景部汚れ		スリーブ表面観察	
	濃 度	判 定	汚 れ	判 定	表面観察	判 定
実施例28	1.48	○	無し	○	良好	○
実施例29	1.41	○	無し	○	良好	○

## その2

	10万枚複写後					
	ソリッド部濃度		背景部汚れ		スリーブ表面観察	
	濃 度	判 定	汚 れ	判 定	表面観察	判 定
実施例28	1.45	○	無し	○	良好	○
実施例29	1.47	○	無し	○	良好	○

## キャリアF

Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径 $50\mu\text{m}$ ）1000部に、下記構造式で示されるパーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比20：80； $M_n$ ：23,000、 $M_w$ ：62,000）5部をメチルエチルケトン100部とトルエン200部中に分散させ、加熱ヒーターを備えた5リットル小型ニーダー中で、熱媒温度 $70^\circ\text{C}$ で10分間混合した後、熱媒温度を $110^\circ\text{C}$ に上昇させて30分間減圧加熱し、その後ヒーターを切り、攪拌しながら30分間冷却した。その後、 $105\mu\text{m}$ の篩で篩分を行ってキャリアFを得た。印加電界 $10^{3.8}\text{ V/cm}$ におけるキャリアFの体積抵抗は $10^6\Omega\text{ cm}$ であった。



【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

\* 【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】キャリアG

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比20：80； $M_n$ ：23,000、 $M_w$ ：62,000）5部を10部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアGを得た。印加電界 $10^{3.8}\text{ V/cm}$ におけるキャリアGの体積抵抗は $10^9\Omega\text{ cm}$ であった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正内容】

【0110】キャリアH

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比20：80； $M_n$ ：23,000、 $M_w$ ：62,000）5部を13部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアHを得た。印加電界 $10^{3.8}\text{ V/cm}$ におけるキャリアHの体積抵抗は $10^{12}\Omega\text{ cm}$ であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正内容】

【0111】キャリアI

パーフルオロアルキル基含有アクリルモノマーとメチルメタクリレートの共重合体（共重合比20：80； $M_n$ ：23,000、 $M_w$ ：62,000）5部を20部に代えた以外は、キャリアFと同様の方法でキャリアIを得た。印加電界 $10^{3.8}\text{ V/cm}$ におけるキャリアIの体積抵抗は $10^{15}\Omega\text{ cm}$ であった。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 中沢 博  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 飯田 能史  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内